

22. 9. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月22日
Date of Application:

出願番号 特願2003-208356
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-208356]

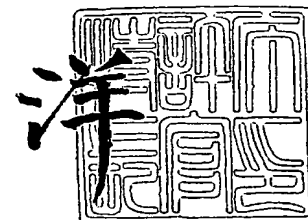
出願人 オーセラ株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 0C-3
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 F01N 3/02
【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市上荘町国包 7 8 5 - 1

【氏名】 福田 勉

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市槇島町目川 5 2 番地 朝日プラザ向島南 1
0 5 号

【氏名】 福田 匡洋

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市上荘町国包 7 8 5 - 1

【氏名】 福田 匡晃

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市菟道門ノ前 3 1 - 1 パデシオン三室戸 1
2 0 号

【氏名】 横尾 俊信

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄官有地京大職員宿舎 1 棟 1 1 3 号

【氏名】 高橋 雅英

【特許出願人】

【識別番号】 592193753

【氏名又は名称】 福田 勉

【特許出願人】

【識別番号】 595044029

【氏名又は名称】 福田 匡洋

【特許出願人】

【識別番号】 599147115

【氏名又は名称】 福田 匡晃

【特許出願人】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区内本町2丁目1番19号

【氏名又は名称】 オーセラ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090918

【弁理士】

【氏名又は名称】 泉名 謙治

【選任した代理人】

【識別番号】 100082887

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 利春

【選任した代理人】

【識別番号】 100072774

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 量三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 102809

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化ハニカムフィルタ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排ガス中の炭素を主成分とする固体粒子を除去するためのハニカムフィルタであって、該ハニカムフィルタの材質が、

TiO_2 と Al_2O_3 とを前者／後者の重量比率として40～60／60～40モルで含む混合物（X成分という）100質量部と、

組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）を1～10質量部と、

を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体であることを特徴とする排ガス浄化ハニカムフィルタ。

【請求項 2】

Y成分が、 $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物と、の混合物である請求項1に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタ。

【請求項 3】

ハニカムフィルタが、壁厚0.1～0.6mm、セル密度15～93セル/cm²を有し、かつ隔壁の気孔率が30～70%、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以下である請求項1又は2に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタ。

【請求項 4】

TiO_2 と Al_2O_3 とを前者／後者の重量比率として40～60／60～40モルで含む混合物（X成分という）100質量部と、

組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）を1～10質量部と、

を含有する混合物を調製し、該混合物に成形助剤を加えて混練して押出成形可

能に可塑化し、ハニカム体に押出成形後、1250～1700℃にて焼成することを特徴とする排ガス浄化ハニカムフィルタの製造方法。

【請求項5】

Y成分が、 $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ (式中、 $0 \leq y \leq 1$) で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物と、の混合物である請求項4に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタの製造方法。

【請求項6】

請求項1～3のいずれかに記載された排ガス浄化ハニカムフィルタを缶体内に装備したことを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項7】

ディーゼルエンジンを搭載した自動車からの排ガス浄化に用いる請求項6に記載の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジンなどの排ガス中に含まれる炭素を主成分とする固体微粒子（パティキュレート）を捕捉、除去するための排ガス浄化ハニカムフィルタ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車などのディーゼルエンジンなどの排ガス中には炭素を主成分とするパティキュレートがかなりの濃度（150～250mg/Nm³）で含まれており、窒素酸化物などとともに環境問題の一因となっているため、これを効率的、経済的に除去することが急務とされている。従来から、DPF（ディーゼルパティキュレートフィルタ）などと呼ばれる、このような排ガス中の固体微粒子を捕捉、除去するための各種のフィルタが提案されている。

【0003】

例えば、特許文献1や特許文献2には、ハニカム体における複数の流路を上流

側又は下流側端部で交互に閉塞させた排ガスフィルタが開示されている。この種のハニカムフィルタでは、浄化すべき燃焼排ガスを、フィルタの上流側の開口に供給し、フィルタの隔壁を通過させて、排ガス中のパーティキュレートを隔壁により捕捉、除去した後、フィルタの下流側の開口から浄化後の排ガスを取り出す構成を有している。

【0004】

一方、上記ハニカムフィルタの材質としては、高い耐熱性ととも急熱や急冷の環境下におかれるために、熱膨張係数が小さく、かつ大きい耐熱衝撃性が要求されることから、炭化ケイ素やコージェライトの材料などが提案、使用されている。しかしながら、これらの材料は、排ガスフィルタとしてなお十分な特性を有するものではない。

【0005】

すなわち、排ガスフィルタでは、捕捉された未燃焼の炭素質の固体微粒子が異常堆積したときに該炭素が発火して燃焼し、局所的に $1400\sim 1500^{\circ}\text{C}$ に達する急激な温度上昇が起こる。このような場合、炭化ケイ素材料のフィルタは、フィルタの各所に温度分布を生じ、熱膨張係数が $4.2\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ とそれほど小さくないために、材質にかかる熱応力や熱衝撃によって亀裂が発生し部分的に破損を起こす。一方、コージェライト材料のフィルタの場合は、熱膨張係数が $0.6\sim 1.2\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ と小さいので熱衝撃による亀裂の問題よりはむしろ、融点が $1400\sim 1450^{\circ}\text{C}$ とそれほど高くないために、上記炭素の異常燃焼により部分的に溶損を生じる問題が大きい。

【0006】

上記のようなフィルタの破損や溶損により排ガスフィルタ内部に欠陥が生じると、フィルタにおける炭素の捕集効率が低下するとともに、フィルタにかかる排ガスの圧力が欠陥部に過剰な負荷となり、更に新たな破損を誘発し、結果として排ガスフィルタ全体が機能しなくなる。

【0007】

上記ハニカムフィルタの材料として、特許文献3には、炭化ケイ素やコージェライトとともに、チタン酸アルミニウムが提案されている。チタン酸アルミニウ

ムは、1700℃を越える高温での耐熱性と、小さい熱膨張係数と優れた耐熱衝撃性を有するものである。しかし、一方においては、チタン酸アルミニウムは、通常800～1280℃の温度範囲に分解領域を有することから、このような温度範囲を含む変動した温度領域での安定した使用ができないという大きな問題点を有する。更に、結晶構造の異方性が大きいために結晶粒界に熱応力によるズレが生じ易いため機械的強度も大きくないという難点があり、壁厚の薄いセル密度の大きいハニカムの製造や、また自動車などに搭載され高温下で機械的振動などの負荷がかかる排ガスフィルタとしての使用には問題を残していた。

【0008】

【特許文献1】特開昭57-35918号公報

【特許文献2】特開平5-214922号公報

【特許文献3】W001/037971号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐熱性に優れ、小さい熱膨張係数と耐熱衝撃性も優れ、かつ変動する高温下でも熱分解などを起こさず、また機械的強度も大きいために長期間安定して使用でき、ディーゼルエンジンなどの排ガス中に含まれる微粒炭素などのパーティキュレートの高い効率で捕捉、除去できる排ガス浄化ハニカムフィルタ及びその製造方法を提供する。

【0010】

【課題を解決する手段】

本発明は、上記課題を解決するために鋭意検討したところ、チタン酸アルミニウムに着目し、チタン酸アルミニウムを形成する TiO_2 と Al_2O_3 とを所定の割合で含む混合物に対して、特定のアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物を所定の割合で添加した混合物を所定の温度範囲で焼成して得られるチタン酸アルミニウム焼結体を使用した排ガス浄化ハニカムフィルタは、従来のチタン酸アルミニウム焼結体本来の高い耐熱性と低熱膨張性に基づく耐熱衝撃性を維持しながら、従来のチタン酸アルミニウム焼結体とは異なり、大きい機械的強度、かつ熱分解

耐性を有するという新規な知見に基づいて完成されたものである。

【0011】

かかる本発明は、主に次の要旨を有するものである。

(1) 排ガス中の炭素を主成分とする固体粒子を除去するためのハニカムフィルタであって、該ハニカムフィルタの材質が、

TiO_2 と Al_2O_3 とを前者／後者の重量比率として40～60／60～40モルで含む混合物（X成分という）100質量部と、

組成式： $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）を1～10質量部と、

を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体であることを特徴とする排ガス浄化ハニカムフィルタ。

(2) Y成分が、 $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物と、の混合物である上記(1)に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタ。

(3) ハニカムフィルタが、壁厚0.1～0.6mm、セル密度15～93セル／ cm^2 を有し、かつ隔壁の気孔率が30～70%、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下である上記(1)又は(2)に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタ。

(4) TiO_2 と Al_2O_3 とを前者／後者の重量比率として40～60／60～40モルで含む混合物（X成分という）100質量部と、

組成式： $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）を1～10質量部と、

を含有する混合物を調製し、該混合物に成形助剤を加えて混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム体に押出成形後、1250～1700℃にて焼成することを特徴とする排ガス浄化ハニカムフィルタの製造方法。

(5) Y成分が、 $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しく

は焼成により MgO に転化する Mg 含有化合物と、の混合物である上記 (4) に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタの製造方法。

(6) 上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載された排ガス浄化ハニカムフィルタを缶体内に装備したことを特徴とする排ガス浄化装置。

(7) ディーゼルエンジンを搭載した自動車からの排ガス浄化に用いる上記 (6) に記載の排ガス浄化装置。

【0012】

本発明によるチタン酸アルミニウム焼結体のハニカムフィルタが、上記のように本来の高い耐熱性と小さい熱膨張係数を有し、かつ耐熱衝撃性に優れていながら、何故に高い熱分解耐性、そして大きい機械的強度を有するかについては、必ずしも明確でないが、ほぼ下記の理由によるものと推測される。

【0013】

すなわち、チタン酸アルミニウムを形成する混合物にアルカリ長石が添加されることで、チタン酸アルミニウムが生成する温度付近から液相となるアルカリ長石が存在するために、チタン酸アルミニウムの生成反応が液相下で起こり、緻密な結晶が形成され機械的強度が向上する。そして、アルカリ長石に含まれる Si 成分は、チタン酸アルミニウムの結晶格子に固溶して Al を置換する。 Si は Al よりイオン半径が小さいために周囲の酸素原子との結合距離が短くなり、格子定数は、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて小さい値となる。その結果、得られる焼結体は、結晶構造が安定化して非常に高い熱的安定性を示すものとなって熱分解耐性が大きく向上するものと考えられる。

【0014】

また、チタン酸アルミニウムを形成する混合物に対して、 Mg を含むスピネル型構造の酸化物又は MgO 若しくは焼成により MgO に転化する Mg 含有化合物を添加した場合には、緻密な焼結体を得ることができ、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて非常に高い機械的強度を有する焼結体を形成できる。

【0015】

更に、チタン酸アルミニウムを形成する混合物に対してアルカリ長石と、スピネル型構造の酸化物及び／又は MgO 若しくは焼成により MgO に転化する Mg

含有化合物を同時に添加した場合には、アルカリ長石に含まれる Si と、スピネル型構造の酸化物及び MgO 若しくは焼成により MgO に転化する Mg 含有化合物に含まれる Mg が、チタン酸アルミニウム中において、主として Al のサイトを置換する。これらの元素を単独で添加した場合には、本来 3 価で電荷のバランスが保たれている Al のサイトに、2 価 (Mg) あるいは 4 価 (Si) の元素が置換することになり、焼結体は電荷のバランスを保つために、Mg を添加した場合には、酸素が系外へと放出されて酸素欠損を生じて電荷のバランスを保ち、Si を添加した場合には、Si は 4 価であるために、本来 4 価の Ti が 3 価に還元することにより電荷のバランスをとるものと考えられる。

【0016】

一方、Mg は Al と比べて電荷が 1 小さく、Si は Al と比べて電荷が 1 大きいため、アルカリ長石とスピネル型構造の酸化物及び MgO 若しくは焼成により MgO に転化する Mg 含有化合物を同時に加えることによって電荷のバランスをとることができ、他の焼結体構成元素に影響を及ぼすことなく、固溶することができるものと考えられる。

【0017】

特に、この場合、アルカリ長石と、スピネル型構造の酸化物及び MgO 若しくは焼成により MgO に転化する Mg 含有化合物と、を等モル数に近い割合で添加した場合には、単独で添加した場合と比べて、より安定に添加物が存在できると考えられる。これらの理由により、両者が相乗的に作用して、単独で用いた場合と比べて強度が大きく向上し、チタン酸アルミニウムが本来有する低熱膨張性を損なうことなく、高い機械的強度を有するものとなり、同時に熱分解耐性も向上したチタン酸アルミニウム焼結体が形成されるものと思われる。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明では、上記ハニカムフィルタの材質として、TiO₂と Al₂O₃とを前者／後者の重量比率として 40～60／60～40 モルで含む X 成分を 100 質量部と、Y 成分を 1～10 質量部と、を含有する原料混合物を 1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体が使用される。

【0019】

上記の、チタン酸アルミニウムを形成する TiO_2 及び Al_2O_3 としては、それぞれ、必ずしも純粋な TiO_2 及び Al_2O_3 である必要はなく、焼成によりチタン酸アルミニウムを生成できる成分であれば特に限定はない。通常、アルミナセラミックス、チタニアセラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックスなどの各種セラミックスの原料として用いられるもののなかから適宜選択して使用される。例えば、 Al 、 Ti を金属成分に含む複合酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩なども使用できる。

【0020】

TiO_2 及び Al_2O_3 は、前者／後者のモル比率が $40 \sim 60 / 60 \sim 40$ の割合で使用されるが、好ましくは $45 \sim 50 / 55 \sim 60$ で使用される。特に上記の範囲内で、 Al_2O_3 / TiO_2 のモル比を 1 以上とすることによって焼結体の共晶点を避けることができる。本発明で Al_2O_3 と TiO_2 とは混合物として使用され、本発明では、まとめて X 成分という場合がある。

【0021】

本発明のハニカムフィルタの場合、上記した X 成分に対して、添加剤として、Y 成分を加えることが必要である。Y 成分の 1 つである、アルカリ長石は、組成式: $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ で表わされるものが使用される。式中、 y は、 $0 \leq y \leq 1$ を満足し、 $0.1 \leq y \leq 1$ が好ましく、特に、 $0.15 \leq y \leq 0.85$ であるものが好ましい。この範囲の y 値を有するアルカリ長石は融点が低く、チタン酸アルミニウムの焼結促進に特に有効である。

【0022】

別の Y 成分である、 Mg を含むスピネル型構造の酸化物としては、例えば、 $MgAl_2O_4$ 、 $MgTi_2O_4$ を用いることができる。このようなスピネル型構造の酸化物としては、天然鉱物でもよく、また MgO と Al_2O_3 を含む物質、 MgO と TiO_2 を含む物質又は該物質を焼成して得たスピネル型酸化物を用いてもよい。また、異なる種類のスピネル型構造を有する酸化物を 2 種以上混合して用いてもよい。また、 MgO 前駆体としては、焼成することにより MgO を形成するものであるならばいずれも使用でき、例えば、 $MgCO_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 M

g SO₄、又はその混合物などが挙げられる。

【0023】

上記X成分とY成分との使用割合は重要であり、X成分に100質量部に対してY成分が1～10質量部とされる。なお、これは、X成分とY成分のそれぞれは、酸化物としての割合であり、酸化物以外の原料を使用した場合には、酸化物に換算した値とされる。X成分100質量部に対するY成分が、1質量部より小さい場合には、Y成分の添加効果が、焼結体の特性を改善する効果が小さい。逆に、10質量部を越える場合にはチタン酸アルミニウム結晶へのSiまたはMg元素の固溶限を大きく超えるため、過剰に添加された余剰成分が焼結体に単独の酸化物として存在し、特に熱膨張係数を大きくする結果を招くことになり不適当である。なかでも、X成分100質量部に対するY成分は、3～7質量部が好適である。

【0024】

なお、本発明では、上記Y成分として、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくはその前駆体と、を併用し、その混合物を使用するのが好ましい。該混合物を使用した場合には、上記した相乗的な機能性の向上が得られる。上記アルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくはその前駆体と、の混合物は、前者／後者の比率が好ましくは、2～6／8～4、特には3.5～4.5／6.5～5.5とするのが好適である。上記範囲では、Si／Mgの割合が等モルで存在し、この範囲に含まれない場合には、チタン酸アルミニウムへのSiとMgの同時固溶による相乗効果が発揮されにくくなり好ましくない。

【0025】

本発明では、上記のX成分及びY成分のほかに、必要に応じて他の焼結助剤を使用することができ、得られる焼結体の性質を改善できる。他の焼結助剤としては、例えば、SiO₂ ZrO₂ FeO₃ CaO Y₂O₃などが挙げられる。

【0026】

上記のX成分及びY成分を含む原料混合物は、十分に混合し、粉碎される。原

料混合物の混合、粉碎については、特に限定的でなく既知の方法に従って行われる。例えば、ボールミル、媒体攪拌ミルなどを用いて行えばよい。原料混合物の粉碎の程度は、特に限定的でないが、平均粒子径が好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $8\sim 15\ \mu\text{m}$ が好適である。これは、二次粒子が形成されない範囲であればできるだけ小さい方が好適である。

【0027】

原料混合物には、好ましくは、成形助剤を配合することができる。成形助剤としては、結合剤、造孔剤、離型剤、消泡剤、及び解こう剤などの既知のものが使用できる。結合剤としては、ポリビニルアルコール、マイクロワックスエマルジョン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが好ましい。造孔剤としては、活性炭、コークス、ポリエチレン樹脂、でんぷん、黒鉛などが好ましい。離型剤としては、ステアリン酸エマルジョンなどが、消泡剤としては、 n -オクチルアルコール、オクチルフェノキシエタノールなどが、解こう剤としては、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどが好ましい。

【0028】

成形助剤の使用量については特に限定的ではないが、本発明の場合には、原料として用いる X 成分、Y 成分（酸化物として換算）の合計量 100 質量部に対して、いずれも固形物換算でそれぞれ以下の範囲とするのが好適である。すなわち、結合剤を好ましくは 0.2～0.6 質量部程度、造孔剤を好ましくは 4.0～6.0 質量部程度、離型剤を好ましくは 0.2～0.7 質量部程度、消泡剤を好ましくは 0.5～1.5 質量部程度、及び解こう剤を好ましくは 0.5～1.5 質量部程度用いるのが好適である。

【0029】

上記成形助剤を加えた原料混合物は混合、混練して押出し成形可能に可塑化したものを押出成形によりハニカム体に成形する。押出成形の方法については既知の方法が使用でき、ハニカムのセルの形状は、円形、楕円形、四角形、三角形のいずれでもよい。また、ハニカム成形体の全体の形態は円筒体、角筒体のいずれでもよい。成形されたハニカム体は、好ましくは乾燥し、次いで $1250\sim 1700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1300\sim 1450^\circ\text{C}$ にて焼成される。焼成雰囲気について

は特に限定がなく、通常採用されている空気中などの含酸素雰囲気が好きましい。焼成時間は、焼結が十分に進行するまで焼成すればよく、通常は1～20時間程度が採用される。

【0030】

上記焼成の際の昇温速度や降温速度についても特に制限はなく、得られる焼結体にクラックなどが入らないような条件を適宜設定すればよい。例えば、原料混合物中に含まれる水分、結合剤などの成形助剤を十分に除去するために急激に昇温することなく、徐々に昇温することが好きましい。また、上記した焼成温度に加熱する前に、必要に応じて、好ましくは500～1000℃程度の温度範囲において、10～30時間程度の穏やかな昇温により仮焼結を行うことによって、チタン酸アルミニウムが形成する際におけるクラック発生の原因となる焼結体内の応力を緩和することができ、焼結体中のクラックの発生を抑制して緻密でかつ均一な焼結体を得ることができる。

【0031】

このようにして得られる焼結体は、X成分から形成されるチタン酸アルミニウムを基本成分として、Y成分である、アルカリ長石に含まれるSi成分や、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、MgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物に由来するMg成分がチタン酸アルミニウムの結晶格子中に固溶したものとなる。このような焼結体は、上記したように、高い機械的強度と低熱膨張係数を兼ね備え、しかも結晶構造が安定化されていることにより、優れた熱分解耐性を有する焼結体となる。

【0032】

その結果、この焼結体からなるハニカムフィルタは、壁厚が例えば0.1～0.6mm、好ましくは0.3～0.48mm、セル密度が例えば15～93セル/cm²の薄壁ハニカム構造を有する。そして、隔壁の気孔率は例えば30～70%、好ましくは40～60%、熱膨張係数は、例えば $3.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下、好ましくは $1.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下である。このハニカムフィルタは、室温から1600℃程度の高温下においてもチタン酸アルミニウムの熱分解反応が抑制されて安定的に使用できる。

【0033】

図1は、本発明の排ガス浄化ハニカムフィルタの一例の斜視図である。図2は、図1のハニカムフィルタの端面を示す模式図であり、図3は、図2のハニカムフィルタのA-A線における断面の模式図である。これらの図において、排ガス浄化ハニカムフィルタ1は、多数の隔壁2で構成された貫通孔3からなるハニカム体の上流側及び下流側の両端部を閉塞材4、5で交互に閉塞される。すなわち、図2に示されるように、上流側又は下流側の端部において、貫通孔3を閉塞材4、5が格子状になるように閉塞するとともに、各貫通孔3について着目すると上流側又は下流側のいずれかの端部が閉塞材4、5により閉塞される。このようなハニカム体に対して、浄化すべき排ガスを、ハニカム体の上流側の貫通孔3に供給し、その隔壁2を通過させて、排ガス中のパーティキュレートを隔壁2により捕捉、除去した後、下流側の貫通孔3から浄化後の排ガスが取り出される。

【0034】

本発明のハニカム成形体は、排ガス浄化ハニカムフィルタとして、適宜の保持材を使用して好ましくは缶体内に装備され、排ガス中に含まれる炭素を主成分とする固体微粒子（パーティキュレート）を捕捉、除去するために使用される。排ガスの種類としては、固定体及び移動体のいずれの燃焼源などから排出されるガスも対象となしえるが、なかでも、上記したように、最も厳しい特性が要求されるディーゼルエンジンを搭載した自動車からの排ガスの浄化に好適に用いられる。

【0035】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるべきではないことはもちろんである。

実施例1

易焼結性 α 型アルミナを56.1質量%（50モル%）、及びアナターゼ型酸化チタンを43.9質量%（50モル%）からなる混合物100質量部に対して、添加剤として $(Na_{0.6}K_{0.4})AlSi_3O_8$ で表されるアルカリ長石を4質量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.25質量部、解こう剤としてジエチルアミンを1質量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール0.5質

量部、更に造孔剤として、粒子径 $50 \sim 80 \mu\text{m}$ の活性炭 50 質量部を加えてボールミルで 3 時間混合後、 120°C の乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

【0036】

得られた原料粉末を平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下に粉碎し、真空押出し成形機（宮崎鉄工社製）を使用して押出し成形しハニカム成形体を得た。この成形体を乾燥した後、 1500°C にて 2 時間大気中で焼成し、その後、放冷することにより図 1～図 3 に示される断面が四角形のセルを有する全体が円筒形のハニカムフィルタを得た。該ハニカムフィルタは、壁厚 0.38 mm 、セル密度 $31 \text{ セル}/\text{cm}^2$ を有し、円筒の外径は 144 mm 、長さは 152 mm であった。

【0037】

比較例 1

アルカリ長石を使用しないほかは実施例 1 と全く同様にしてチタン酸アルミニウム焼結体からなるハニカムフィルタを得た。

【0038】

実施例 2

易焼結性 α 型アルミナを 56.1 質量%（50 モル%）、及びアナターゼ型酸化チタンを 43.9 質量%（50 モル%）からなる混合物 100 質量部に対して、 $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ で表されるアルカリ長石を 4 質量部、化学式： MgAl_2O_4 で表わされるスピネル化合物を 6 質量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを 0.25 質量部、解こう剤としてジエチルアミンを 1 質量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール 0.5 質量部、更に造孔剤として、粒子径 $50 \sim 80 \mu\text{m}$ の活性炭 50 質量部を加えてボールミルで 3 時間混合後、 120°C で乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を使用して、実施例 1 と同様にして粉碎、成形、乾燥、及び焼成を行うことによりハニカムフィルタを得た。

【0039】

比較例 2、3

ハニカムフィルタの材料として、市販の炭化ケイ素粉末（昭和電工社製、商品

名：シヨウセラム），及びコージェライト粉末（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）をそれぞれ使用し、これらの材料からそれぞれ既存の方法で実施することによりハニカムフィルタを得た。ここで、炭化ケイ素製ハニカムを比較例 2、コージェライト製ハニカムを比較例 3 とする。

【0040】

[ハニカム焼結体についての特性試験]

上記の実施例 1、2、及び比較例 1、2、3 で得られたハニカムフィルタについて、気孔率（％）、室温から 800℃における熱膨張係数（ $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ）、水中投下法による耐熱衝撃抵抗（℃）、軟化温度（℃）、及び圧縮強度（MPa）を測定し、その結果を表 1 に示した。なお、気孔率は、JIS R1634、熱膨張係数は、JIS R1618、耐熱衝撃抵抗は、JIS R1648、軟化温度は、JIS R2209、圧縮強度は、JIS R1608 に準拠する方法で測定した。

【0041】

なお、圧縮強度については、各ハニカムフィルタから、フィルタの横断面の縦、横のセル数がいずれも 5 セルで長さ方向が 15 mm の角筒状の検体を切り出し、これを（A）長さ軸方向（axial）、（B）垂直方向（tangential）、（C）長さ軸に 45 度の斜めの方向（diagonal）の 3 方向から測定した。

【0042】

【表 1】

	気孔率 (%)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)	耐熱衝撃抵抗 (℃)	軟化温度 (℃)	圧縮強度 (MPa)		
					(A)	(B)	(C)
実施例 1	48	1.2	950	1670	>5.0	>2.5	>1.2
実施例 2	53	1.5	880	1620	>8.3	>5.1	>1.0
比較例 1	41	0.8	980	1680	>0.4	>0.1	>0.1
比較例 2	42	4.0	400	—	>6.0	>5.0	>1.5
比較例 3	45	0.6	650	1320	>10	>1.3	>0.2

【0043】

表 1 からわかるように、実施例 1、2、及び比較例 2、3 のハニカムは、いず

れも、実装に十分な40～60%の範囲内の気孔率と、圧縮強度とを保持している。比較例1は実装には不十分である。しかし、実施例1、2のハニカムは、いずれも比較例2のものよりも極めて小さい熱膨張係数を有し、また、比較例3のものよりも極めて高い軟化温度を有することがわかる。更に、耐熱衝撃抵抗についても、実施例1、2のハニカム焼結体はいずれも比較例2、3のものよりも極めて高い特性を有することがわかる。

【0044】

[熱分解耐性試験]

実施例1、2及び、比較例1のハニカムフィルタからいずれも縦10mm×横10mm×長さ10mmの試験片を切り出し、1000℃の高温雰囲気中に保持し、チタン酸アルミニウムの残存率 β (%)の経時変化を調べることにより熱分解耐性試験を行った。

なお、チタン酸アルミニウムの残存率はX線回折測定(XRD)のスペクトルから以下の方法により求めた。

まず、チタン酸アルミニウムが熱分解するときに、 Al_2O_3 (コランダム) と TiO_2 (ルチル) を生じるので、ルチルの(110)面の回折ピークの積分強度($I_{TiO_2(110)}$)とチタン酸アルミニウムの(023)面の回折ピークの積分強度($I_{AT(023)}$)を用いてチタン酸アルミニウムのルチルに対する強度比 r を下記式より求めた。

$$r = I_{AT(023)} / (I_{AT(023)} + I_{TiO_2(110)})$$

【0045】

更に、1000℃における熱処理を行う前の焼結体についても同様の方法でチタン酸アルミニウムのルチルに対する強度比 r_0 を求めた。次いで、上記方法で求めた r と r_0 を用いて、下記式よりチタン酸アルミニウムの残存率 β (%)を求めた。

$$\beta = (r / r_0) \times 100$$

【0046】

実施例1、2、及び比較例1の各ハニカム形状の焼結体について、各結晶の残存率 β の経時変化を図4にグラフとして示す。図4から明らかなように、実施例

1、2が比較例1よりも残存率が長時間に渡って高く維持され、熱分解耐性に優れることがわかる。更に、図4の50時間経過後の実施例1の残存率がやや低くなっているが、実施例2のものは、依然、残存率が高く維持されており、実施例1よりも熱分解耐性が更に優れていることがわかる。

【0047】

【発明の効果】

本発明による、チタン酸アルミニウム焼結体からなるハニカムフィルタ材料は、耐熱性に優れ、小さい熱膨張係数、耐熱衝撃性を維持しながら、高い熱分解耐性、及び大きい機械的強度を有し、従来のフィルタ材料に比べて著しく優れた特性を有する。この結果、本発明の排ガスハニカムフィルタは、固定体及び移動体のいずれの燃焼源からの排出ガス中の固体微粒子を除去するために好適に使用される。なかでも、上記したように、最も厳しい特性が要求されるディーゼルエンジンを搭載した自動車からの排ガスの浄化に最適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の排ガス浄化ハニカムフィルタの一例の一部を切り欠いて示した斜視図。

【図2】 図1のハニカムフィルタの端面を示す模式図。

【図3】 図2のハニカムフィルタのA-A線における断面の模式図。

【図4】 本発明の実施例1、2と比較例2の各焼結体についてのチタン酸アルミニウムの残存率 β の経時変化を示す。

【符号の説明】

1: ハニカムフィルタ

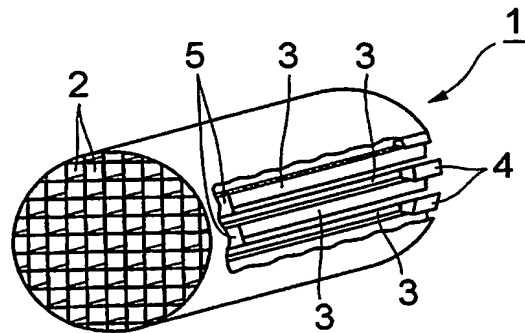
2: 隔壁

3: 貫通孔

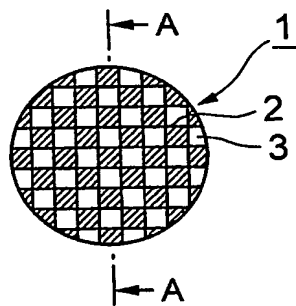
4、5: 閉塞材

【書類名】 図面

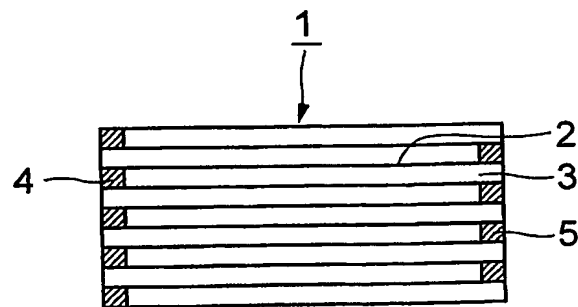
【図 1】



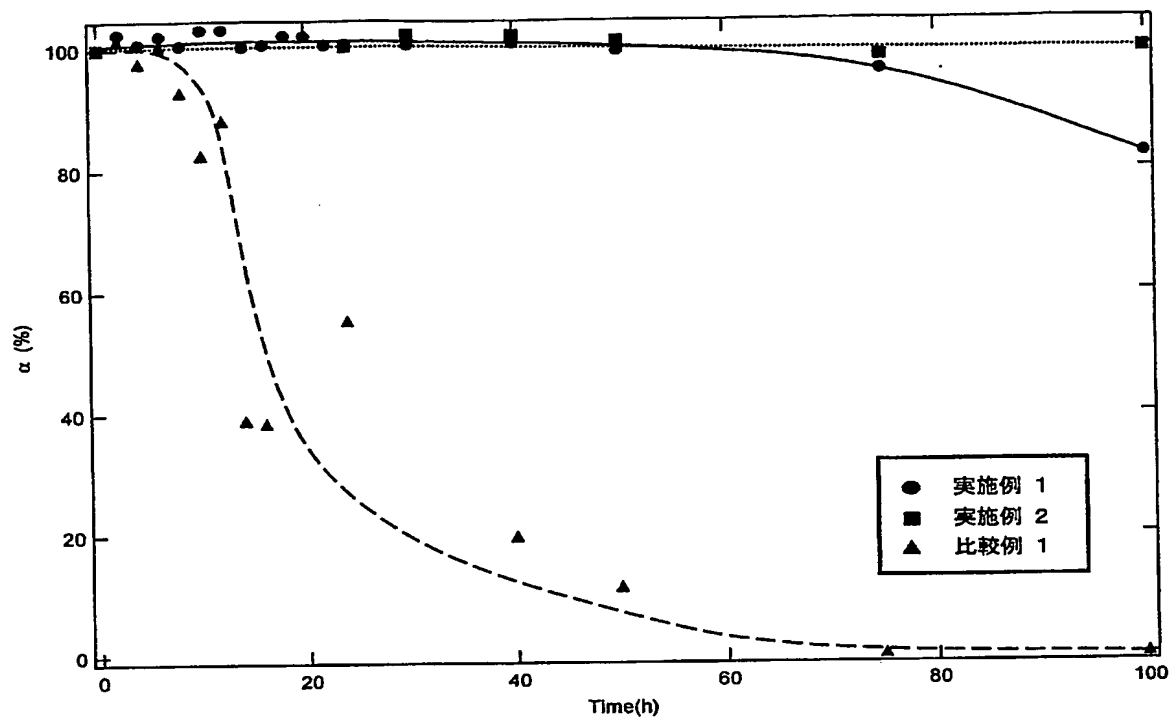
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【課題】 耐熱性及び耐熱衝撃性に優れ、かつ高い熱分解耐性及び大きい機械的強度を有するため変動する高温にて安定して使用できる排ガス浄化ハニカムフィルタ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 排ガス中の炭素を主成分とする固体粒子を除去するためのハニカムフィルタであって、該ハニカムフィルタの材質が、 TiO_2 と Al_2O_3 とを前者／後者の重量比率として40～60／60～40モルで含む混合物（X成分という）100質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくはアルカリ長石とスピネル型構造の酸化物及びMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）を1～10質量部と、を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウムである。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-208356
受付番号	50301383431
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成15年 8月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月22日

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 OC-3
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-208356
【承継人】
【識別番号】 500472154
【氏名又は名称】 オーセラ株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100090918
【弁理士】
【氏名又は名称】 泉名 謙治
【承継人代理人】
【識別番号】 100082887
【弁理士】
【氏名又は名称】 小川 利春
【承継人代理人】
【識別番号】 100072774
【弁理士】
【氏名又は名称】 山本 量三
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 102809
【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
【物件名】 持分譲渡証書 1
【援用の表示】 特願 2003-196119 出願人名義変更届に添付のものを援用する。
【物件名】 委任状 1
【援用の表示】 特願 2003-196119 出願人名義変更届に添付のものを援用する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-208356
受付番号	50400263804
書類名	出願人名義変更届
担当官	吉野 幸代 4243
作成日	平成16年 3月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 2月18日
【承継人】	
【識別番号】	500472154
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区内本町2丁目1番19号
【氏名又は名称】	オーセラ株式会社
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100090918
【住所又は居所】	東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル 山本・小川・泉名特許事務所
【氏名又は名称】	泉名 謙治
【承継人代理人】	
【識別番号】	100082887
【住所又は居所】	東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル 山本・小川・泉名特許事務所
【氏名又は名称】	小川 利春
【承継人代理人】	
【識別番号】	100072774
【住所又は居所】	東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル 山本・小川・泉名特許事務所
【氏名又は名称】	山本 量三

特願 2 0 0 3 - 2 0 8 3 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 1 9 3 7 5 3]

1. 変更新月日

1 9 9 2 年 9 月 1 0 日

[変更新理由]

新規登録

住 所

兵庫県加古川市上荘町国包 7 8 5 番地の 1

氏 名

福田 勉

特願 2003-208356

出願人履歴情報

識別番号

[595044029]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

2003年 4月 3日

住所変更

京都府宇治市槇島町目川52番地 朝日プラザ向島南105号

福田 匡洋

特願 2003-208356

出願人履歴情報

識別番号

[599147115]

1. 変更年月日

2003年 4月 3日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県加古川市上荘町国包785-1

氏 名

福田 匡晃

特願 2003-208356

出願人履歴情報

識別番号

[500472154]

1. 変更年月日

2000年10月11日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区内本町2丁目1番19号

氏名

オーセラ株式会社